

## Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al 녹색 형광체의 제조와 발광특성

### Preparation and Luminescent Properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al Green Phosphors

이지영<sup>1</sup>, 유 일<sup>1,a</sup>  
(Ji-Young Lee<sup>1</sup> and Il Yu<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn green phosphors doped with NH<sub>4</sub>Cl and Al for PDP were synthesized by solid state reaction method. The luminescence of 532 nm in Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors was associated with <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub> transition. Photoluminescence intensity of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn doped with NH<sub>4</sub>Cl 15 mol% increased about two times as compared with that of NH<sub>4</sub>Cl non-doped sample. The color of the emission of Al-doped Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors changed to yellowish green.

**Key Worlds** : Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Luminescence, Mn, Al

#### 1. 서론

최근 정보화 사회로의 급속한 진입과 함께 정보의 전달 매체인 디스플레이에 대한 관심이 증가하고 있다. 지금까지 주류를 이루던 CRT(Cathode Ray Tube)는 대형화의 한계점과 큰 부피, 높은 구동전압 등의 문제점으로 인해 그 대안으로 여러 종류의 평판 디스플레이(Flat Panel Display : FPD)가 연구 개발되고 있다. 대표적인 평판 디스플레이로는 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), ELD(Electroluminescent Display), FED(Field Emission Display) 등이 있다. 이 중 PDP는 플라즈마 기체 방전시 생기는 진공자외선(Vacuum Ultraviolet : VUV)에 의해 형광체가 발광하는 현상을 이용한 소자로서, CRT에서 구현할 수 없는 대형화, 박형화, 경량화가 가능하다는 장점을 가지며, 40인치 이상의 대화면 디스플레이 시장에서 가장 유력한 후보로 많은 잠재력을 가지고 있다.

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, Y<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ge 등은 PDP (Plasma Display Panel)용 녹색 형광체로 광학적 특성에 대한 연구가 광범위하게 진행되어 지고 있다[1]. 이들 녹색 형광체 중에서도 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 Willemite 구조로 높은 색순도와 우수한 휘도 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 녹색 발광의 근원은 Zn<sup>2+</sup>이온자리에 치환된 Mn<sup>2+</sup>이온의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub> 전이, 즉 가장 낮은 여기 상태에서 바닥상태로의 전이에 기인한다[2].

본 연구에서는 고상반응법을 통하여 용제로 NH<sub>4</sub>Cl을 그리고 co-dopant로 Al을 0~20 mol%와 0~16 mol%로 각각 변화시켜 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제조하였고, 제조 조건에 따른 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al 형광체의 Photoluminescence (PL)과 최적 발광조건, 그리고 Al의 역할 등에 관하여 연구하였다.

#### 2. 실험 방법

그림 1은 고상반응법에 의한 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 그림 1에서와 같이 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 모체와 활성제로 ZnO (Chemicals, 99 %), SiO<sub>2</sub> (Adrich, 99 %), MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Chemicals, 99.99 %), Al(OH)<sub>3</sub> (Chameleon, 99.9 %)를 용제로 NH<sub>4</sub>Cl (Tedia, 99.99

1. 동의대학교 물리학과

(부산시 부산진구 가야동 산24)

a. Corresponding Author : 0324yu@deu.ac.kr

접수일자 : 2007. 2. 6

1차 심사 : 2007. 3. 6

접수완료 : 2007. 3. 12

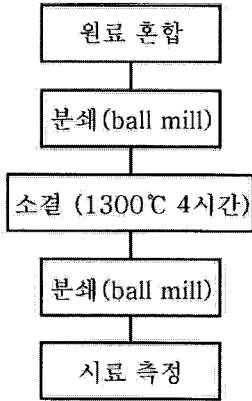


그림 1. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 제조 공정.  
 Fig. 1. Fabrication process for Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphor.

%) 을 출발 원료로 사용하였다. ZnO 와 SiO<sub>2</sub> 는 2:1 비율로 하여 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 모체를 형성하고, Mn의 농도는 8 mol%로 고정 하였다. 용제로 사용되는 NH<sub>4</sub>Cl의 농도는 0~20 mol%로 변화시켜 발광 특성을 관찰 후, NH<sub>4</sub>Cl 최적조건에서 Al의 농도를 0~16 mol%로 변화시켜 형광체를 제조 하였다. 분말과정을 통해 균일하게 혼합된 분말을 1300 °C에서 4시간 동안 공기중에서 일반적인 고상반응법으로 형광체를 합성 하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (RIGAKU 社)를 사용하여 확인하였고, Photoluminescence (PL)은 여기광원으로 Nd-YAG LASER (LASERPHOTONIC 社) 355 nm를 사용해 발광특성을 조사 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에서 NH<sub>4</sub>Cl 농도 변화에 따른 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 JCPDS와의 비교에서 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn의 Willemite 구조는 단일상이 잘 형성되어 있음을 확인 하였다. NH<sub>4</sub>Cl가 첨가되지 않았을 경우에는 ZnO 2차상이 생성되어 있으나, NH<sub>4</sub>Cl 첨가 후에는 2차상이 발견되지 않았다. 이 결과로부터 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에 NH<sub>4</sub>Cl을 첨가 하였을 경우 NH<sub>4</sub>Cl을 첨가하지 않았을 때 보다 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에 NH<sub>4</sub>Cl의 농도 변화에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 532 nm 부근에서 녹색발광은 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에서 Mn<sup>2+</sup>의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 전이에 기인 한다. 그림에서

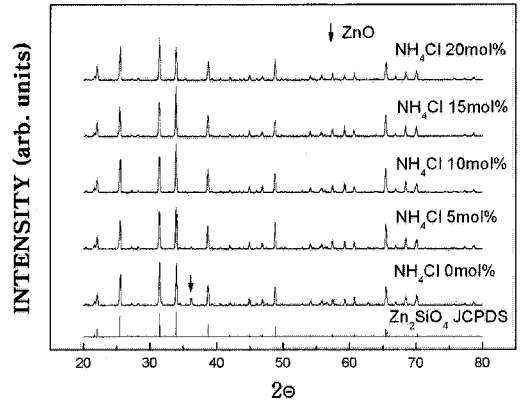


그림 2. NH<sub>4</sub>Cl 농도에 따른 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors for various NH<sub>4</sub>Cl concentration.

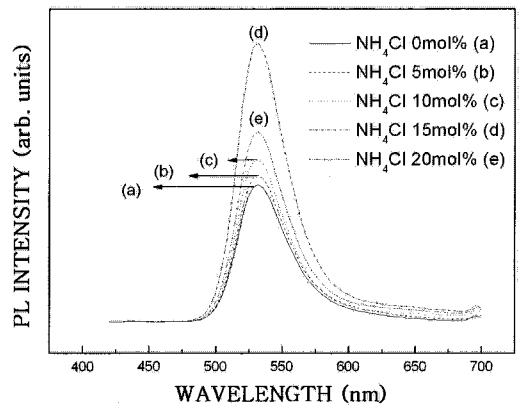


그림 3. NH<sub>4</sub>Cl 농도에 따른 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectra of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors for various NH<sub>4</sub>Cl concentration.

와 같이 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에서 PL 세기는 NH<sub>4</sub>Cl 농도가 15 mol% 까지는 농도에 비례하여 증가 하였으나, 그 이상의 농도에서는 감소하였다. NH<sub>4</sub>Cl을 15 mol% 첨가한 시료의 PL 세기는 NH<sub>4</sub>Cl을 첨가하지 않았을 때 보다 약 2배 정도 증가 하였다. 이 같은 발광 강도의 증가는 XRD 결과에서와 같이 결정성의 향상이 원인인 것으로 생각 되어 진다. NH<sub>4</sub>Cl의 농도가 15 mol% 이상인 경우, PL 세기의 감소는 활성제들이 응집하거나 이온대를 형성함에 따라 비발광 중심과 Killer의 생성이 원인인 것으로 추측 된다.

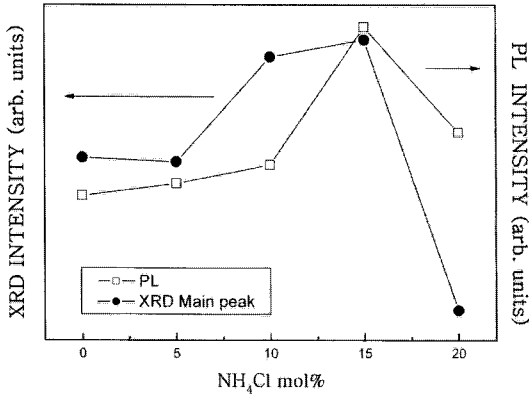


그림 4.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에서 XRD와 PL 세기의 관계.

Fig. 4. Relationship between XRD and PL intensity in  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphors.

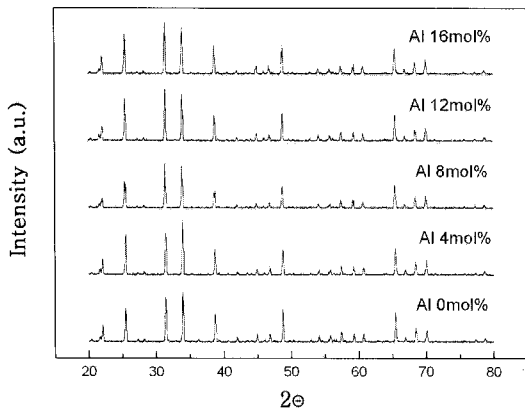


그림 5. Al 농도에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 XRD 패턴.

Fig. 5. XRD patterns of  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors for various Al concentration.

그림 4는  $NH_4Cl$  농도 변화에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 XRD와 PL의 세기 변화를 나타낸 것이다.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에서 XRD와 PL의 세기는  $NH_4Cl$ 을 첨가함에 따라 상당히 비슷하게 변함을 관찰 할 수 있었다. 그림에서와 같이  $NH_4Cl$ 의 농도가 15 mol%일 경우 XRD와 PL 세기가 가장 높게 나타났고, 15 mol% 이상일 경우 XRD와 PL 세기는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것으로  $NH_4Cl$  농도 변화에 따른 PL세기의 변화는 형광체의 결정성과 관련된 것으로 여겨진다.

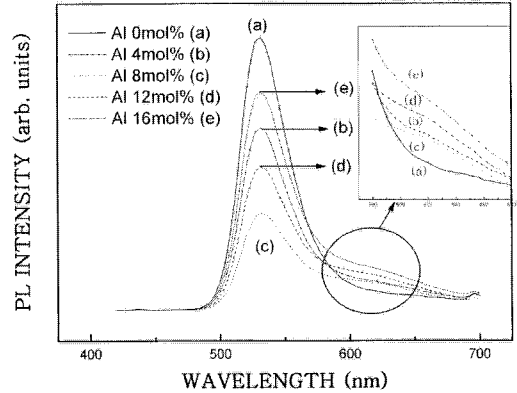


그림 6. Al 농도에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 6. PL spectra of  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors for various Al concentration.

그림 5는  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체에서 Al의 농도 변화에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서와 같이  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체는 JCPDS와 비교했을 때 Al의 농도변화와 관계없이 Willemite 구조의 단일상을 보이고 있다. 보고에 따르면  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체와 유사한 성분의  $ZnGa_2O_4:Mn,Al$  형광체에 Al을 과량 첨가 할 경우,  $ZnGa_2O_4$ 와  $ZnAl_2O_4$ 는 서로 공존하고 XRD 측정으로  $ZnAl_2O_4$ 상을 관찰할 수 있다[3]. 그림에서와 같이  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체는 Al 농도변화에도 불구하고 XRD 피크의 위치 이동이나 2차상이 나타나지 않았다. 이 같은 결과는 본 실험에서도  $ZnGa_2O_4:Mn,Al$ 의 경우처럼  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체에  $Zn_2SiO_4$ 와  $ZnAl_2O_4$ 은 공존하지만 상이 중첩되어 나타났기 때문인 것으로 판단된다.

그림 6은 Al 농도 변화에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. Al을 첨가한  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체는 Al을 첨가하지 않은 시료 보다 532 nm 부근의 녹색 PL 세기는 감소하였으나 600~620 nm 부근에 새로운 피크가 나타났다. 그림에서와 같이 600 nm부근의 새로운 피크는 Al의 농도가 16 mol%일 때 최대가 되었고, Al의 농도에 거의 비례하여 피크의 세기가 증가 하였다. Al 첨가와 함께  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체는 새로운 600~620 nm부근의 피크로 인하여 발광이 녹색에서 황녹색으로 변하였다.

그림 7은 그림 6의 스펙트럼에서 600~620 nm 부근의 피크를 확인하기 위하여 Al첨가 여부에 따른

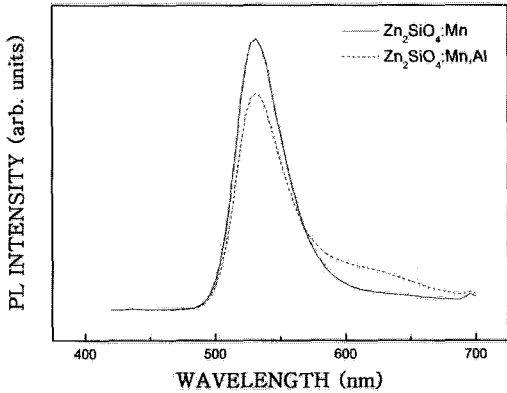


그림 7.  $Zn_2SiO_4:Mn$ 과  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 7. PL spectra of  $Zn_2SiO_4:Mn$  and  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors.

$Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 PL 측정 결과를 나타내었다. Al을 첨가하지 않았을 경우 600 nm부근에 피크가 나타나진 않지만  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 경우 600 nm부근에서 새로운 약한 피크가 나타남을 알 수 있었다. 보고에 따르면  $ZnAl_2O_4$  화합물은 540 nm 부근에서 발광이 관측되고 소성온도가 상승하면 PL 스펙트럼의 피크가 장파장 쪽으로 이동한다고 하였다[4]. 그러므로 600 nm부근에서 관찰된 약한 피크는 XRD 결과에서 나타난  $ZnAl_2O_4$ 의 영향 때문인 것으로 추측된다. 또한 Al을 첨가함으로써 PL 세기가 감소하는 것은  $ZnAl_2O_4$  화합물의 최적 PL 조건이 소성온도가 800 °C인데 비해 본 연구의 소성온도는 1300 °C로 너무 높기 때문에  $ZnAl_2O_4$  입자가 적정 크기 이상으로 성장하여 PL의 세기가 감소한 것으로 추측된다.

그림 8은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체와  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 Al 첨가여부에 따른 Photoluminescence excitation (PLE) 분석 결과이다. 그림에서 357~380 nm부근의 피크는 Mn의 바닥상태에서 각각  $^4T_1$ ,  $^4E$ 로의 전이에 의한 것이며, 400~500 nm 사이에서 나타나는 피크들은  $^4G$ 의 에너지 준위로 해석되어진다. 또한 435 nm와 443 nm의 피크는  $^4T_2$ 의 splitting에 의한 것이며 나머지 피크들은  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  전이에 의한 피크들로 비교적 넓은 영역에서 나타나고 있다. 그림에서와 같이 두 형광체는 Al 첨가 여부와 관계없이 거의 비슷한 흡수 영역을 가진다. 이 같은 결과로부터 600 nm 부근의 새로운 약한 피크는 Al 첨가에 의한 새로운 에너지 준위에 의한 발광이 아니고 Al 첨가에 따른  $ZnAl_2O_4$  생성 때문인 것으로 추측된다.

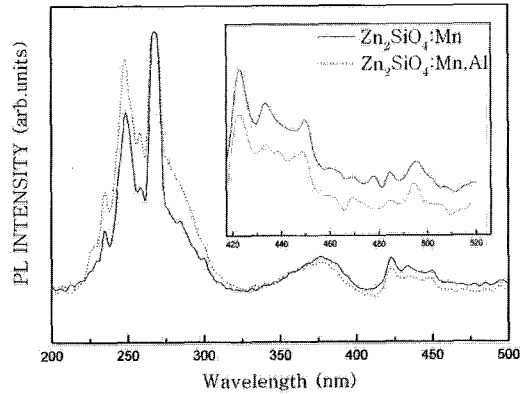


그림 8.  $Zn_2SiO_4:Mn$ 과  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체의 PLE 스펙트럼.

Fig. 8. PLE spectra of  $Zn_2SiO_4:Mn$  and  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors.

#### 4. 결론

$Zn_2SiO_4:Mn$  형광체를 고상반응법으로 제조하여 발광특성을 분석하였다. XRD 결과  $NH_4Cl$  용제 첨가와 함께  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체는 2차상이 발견되지 않았고, 결정성이 향상되었다. PL 측정 결과  $NH_4Cl$ 의 농도가 15 mol%일 때  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체는 최적의 발광조건을 보였다.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Al을 첨가한 경우 600 nm부근에서 나타난 약한 피크는  $ZnAl_2O_4$  화합물의 PL 스펙트럼이 소성온도의 영향을 받아 장파장 쪽으로 이동하였기 때문인 것으로 생각되어진다.

#### 참고 문헌

- [1] N. Yocom, R. S. Meltzer, K. W. Jang, and M. Grimm, "Homogeneous and inhomogeneous line widths of  $Eu^{3+}$  in disordered crystalline systems", Extend Abstracts, The 1st Int' I Confer. on Sci. and Tech. of Display Phosphors, p. 27, 1995.
- [2] K. S. Sohn, B. Cho, and H. D. Park, "Photoluminescence behavior of manganese-doped zinc silicate phosphors", Mater. Left, Vol. 41, p. 303, 1999.
- [3] 박용규, 한정인, 광민기, 한종근, 주성후, "Al이 첨가된  $ZnGa_2O_4:Mn$  형광체의 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 10권, 1호, p. 33, 1997.
- [4] 강병모, 박재춘, " $ZnAl_2O_4$  삼원화합물의 구조 및 광학적 특성", 工業技術研究誌, p. 77, 1991.